

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 05 113 A 1**

(51) Int. Cl. 7:

C 23 F 15/00

C 23 C 22/07

C 23 F 11/04

DE 100 05 113 A 1

(21) Aktenzeichen: 100 05 113.8
(22) Anmeldetag: 7. 2. 2000
(43) Offenlegungstag: 9. 8. 2001

= 1/4513

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Schenzle, Bernd, Dr., 40699 Erkrath, DE; Koch, Alina Monica, 40225 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren für Metalloberflächen

(57) Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird. Weiterhin betrifft die Erfahrung eine Anwendungslösung, die
a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens eine Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
b) 0,05 bis 20 g/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält, sowie ein Konzentrat hierfür.

DE 100 05 113 A 1

DE 100 05 113 A 1

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen. Ein Aspekt der Erfindung besteht darin, auf der blanken Metalloberfläche eine korrosionsschützende Schicht abzuscheiden. Ein zweiter Aspekt der Erfindung besteht darin, die korrosionsschützende Wirkung einer bereits auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Korrosionsschutzschicht zu verstärken. Dabei liegt ein besonderes Merkmal der Erfindung darin, daß keine toxischen Schwermetalle wie beispielsweise Chrom oder Nickel verwendet werden müssen.

Für die Abscheidung korrosionsschützender Schichten auf blanken Metalloberflächen bzw. die Nachspülung bereits beschichteter Metalloberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes besteht ein umfangreicher Stand der Technik. Im folgenden sind einige Beispiele für Dokumente aufgeführt, die insbesondere die chromfreie Behandlung von Aluminiumoberflächen zum Gegenstand haben. Der hierbei gebrauchte Begriff "Konversionsbehandlung" sagt aus, daß Komponenten der Behandlungslösung mit der Metalloberfläche chemisch reagieren, wodurch eine Korrosionsschutzschicht entsteht, in die sowohl Komponenten der Behandlungslösung als auch Metallatome aus der Metalloberfläche eingebaut sind.

15 Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium allein oder in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt:

Die US-A-5 129 967 offenbart Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- 20 a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

25 EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- 30 a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H₂ZrF₆, H₂TiF₆ und H₂SiF₆, wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wässriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- 35 a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H₂ZrF₆, H₂TiF₆ und H₂SiF₆, und
c) eine Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-19 33 013 offenbart Behandlungsbäder mit einem pH-Wert oberhalb 3,5, die neben komplexen Fluoriden des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1 bis 15 g/l, bezogen auf die Metalle, zusätzlich 0,5 bis 30 g/l Oxidationsmittel, insbesondere Natriummetanitrobenzolsulfonat enthalten.

40 DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u. a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO₂, enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6-8 liegt.

45 US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- 50 a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

Dabei ist ein Molverhältnis zwischen der Fluorosäure und Phosphat von etwa 2,5 : 1 bis etwa 1 : 10 einzuhalten.

55 DE-A-27 15 292 offenbart Behandlungsbäder für die chromfreie Vorbehandlung von Aluminiumdosen, die mindestens 10 ppm Titan und/oder Zirkon, zwischen 10 und 1000 ppm Phosphat und eine zur Bildung komplexer Fluoride des vorhandenen Titans und/oder Zirkons ausreichenden Menge Fluorid, mindestens jedoch 13 ppm, enthalten und pH-Werte zwischen 1,5 und 4 aufweisen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wässriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H₂ZrF₆ und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymeren verwendet. Fakultative Komponenten sind 0,05 bis 10 Gew.-% dispergiertes SiO₂, 0,06 bis 0,6 Gew.-% eines Lösevermittlers für das Polymer sowie Tensid.

60 Trotz dieses hier nur in Auszügen wiedergegebenen umfangreichen Stands der Technik besteht immer noch ein Bedarf nach verbesserten Mitteln und Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, neue Mittel und Verfahren hierfür zur Verfügung zu stellen, um das Angebot an verfügbaren Korrosionsschutzmitteln und -verfahren auszuweiten.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufweisen. In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Korrosionsschutzmittelherstellung.

DE 100 05 113 A 1

onsschutzbehandlung einer Metalloberfläche, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird. Dabei kann in einer ersten Ausführungsform der Erfindung die Metalloberfläche zunächst einer Konversionsbehandlung nach dem Stand der Technik unterzogen werden, beispielsweise einer Zink- oder Eisenphosphatierung, einer Konversionsbehandlung mit Fluorosäuren von Metallen, beispielsweise von Titan, Zirkon oder Hafnium oder auch von Bor oder Silicium, oder einer Behandlung mit einer Lösung oder Suspension eines organischen Polymers, das keine Vinylpyrrolidoneinheiten enthält. Beispiele solcher Polymere sind in der einleitend zitierten Literatur erwähnt.

Eine besondere Ausführungsform, die Metalloberfläche – die entweder blank ist oder die bereits eine konventionelle Konversionsschicht trägt – mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt zu bringen, besteht darin, daß man auf diese Metalloberfläche einen Lack aufträgt, der ein Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält. Die Korrosionsschutzwirkung des Lackes wird durch die Gegenwart des Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon verbessert.

Eine alternative Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird, während sie einer Konversionsbehandlung unterzogen wird. In diesem Falle ist also ein Homo- oder Copolymer in der Behandlungslösung vorhanden, mit der auf der Metalloberfläche eine Konversionsschicht erzeugt wird. Die Behandlungslösung zum Erzeugen der Konversionsschicht kann beispielsweise Phosphorsäure oder deren Anionen enthalten. Weiterhin können in der Behandlungslösung zweiwertige Kationen wie beispielsweise Zink und/oder Mangan vorhanden sein. Ein besonderes Beispiel einer derartigen Behandlungslösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht ist eine Zinkphosphatierlösung, die auf der Metalloberfläche eine kristalline Schicht von zinkhaltigen Metallphosphaten erzeugt. Die Behandlungslösung kann jedoch auch Phosphorsäure und/oder deren Anionen, jedoch keine zweiwertigen Metalle enthalten. Ein Beispiel hierfür ist eine Eisenphosphatierlösung, die auf einer Metalloberfläche, insbesondere einer eisenhaltigen Oberfläche, eine im wesentlichen nichtkristalline Schicht von Metallphosphaten und/oder Metalloxiden erzeugt. Die Anwesenheit von Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon in einer derartigen Behandlungslösung verbessert den Korrosionsschutz, der durch die Konversionsschicht erzielt wird. Dies gilt auch, wenn die Behandlungslösung außer Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon als Konversionsschichtbildende Komponente Fluorosäuren und/oder komplexe Fluoride von Metallen und Halbmetallen wie Bor, Silicium, Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung besteht darin, daß aufgrund der korrosionsschützenden Wirkung von Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon auf hochtoxische Elemente in der Behandlungslösung wie beispielsweise Chrom oder Nickel verzichtet werden kann.

Unabhängig davon, auf welche Weise das Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon mit der Metalloberfläche in Kontakt gebracht wird, ist es besonders vorzuziehen, daß man ein solches Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon einsetzt, das Caprolactamgruppen enthält. Möglicherweise zeigen diese Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon aufgrund der Anwesenheit der Caprolactamgruppen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Metallionen, so daß die Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon durch die Caprolactamgruppen bzw. deren Reaktionsprodukte mit der Metalloberfläche oder mit Bestandteilen einer bereits aufgebrachten Konversionsschicht besonders fest an die Metalloberfläche gebunden werden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend

- a) 0,02 bis 200 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
- b) 0,05 bis 200 g/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure stellt das Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen eine Phosphatierlösung dar. Enthält diese keine Ionen zweiwertiger Metalle wie beispielsweise Zink und/oder Mangan, liegt sie als sogenannte "nichtschichtbildende" Phosphatierlösung, beispielsweise in Form einer Eisenphosphatierlösung vor. Zink und/oder Mangan enthaltende Phosphatierlösungen, die beispielsweise 0,3 bis 2 g/l Zinkionen und erwünschtenfalls zusätzlich oder anstelle hiervon etwa die gleiche Konzentration an Manganiionen enthalten, sind auf dem Gebiet der Konversionsbehandlung als sogenannte "schichtbildende" Phosphatierlösungen bekannt. Zusammen mit Phosphorsäure oder an deren Stelle kann die Behandlungslösung auch eine oder mehrere Fluorosäuren eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si enthalten. Je nach eingestelltem pH-Wert der Lösung liegen sowohl Phosphorsäure als auch die genannten Fluorosäuren teilweise in Form ein- oder mehrfach negativ geladener Anionen vor. Das Verhältnis von Säureanionen zu undissoziierter Säure hängt von der Protolysekonstante der jeweiligen Säure und von dem aktuell eingestellten pH-Wert ab. Diese Erscheinung ist allgemein als Säure-Base-Gleichgewicht bekannt.

Diese Mittel können als solche oder nach Verdünnung mit Wasser zur Behandlung von Metalloberflächen eingesetzt werden. Außer den genannten essentiellen Komponenten enthalten die Mittel Wasser sowie erwünschtenfalls weitere Wirk- oder Hilfsstoffe zum Einstellen des pH-Werts, zur Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung, zum Verbessern der Applizierbarkeit und möglicherweise für weitere Zwecke.

Auf dem betroffenen technischen Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen, insbesondere in Form einer Konversionsbehandlung, ist es üblich, Konzentrate zu verteilen, aus denen am Ort der Anwendung durch Verdünnen mit Wasser und erforderlichenfalls Einstellen des pH-Wertes die anwendungsfertigen Behandlungslösungen zubereitet werden. Die prinzipiell mögliche Alternative, die Behandlungslösungen am Ort der Anwendung durch Auflösen der einzelnen Komponenten in Wasser im erwünschten Konzentrationsbereich herzustellen, wird von den Anwendern solcher Lösungen in der Regel als unpraktisch empfunden. Daher kann das erfindungsgemäße Mittel als Konzentrat vorliegen, das

- a) 0,2 bis 200 g/l, Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie

DE 100 05 113 A 1

b) 0,5 bis 200 g/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält. Durch Verdünnen mit Wasser und ggf. Einstellen des pH-Werts lassen sich hieraus die anwendungsfertigen Lösungen herstellen, die mit den Metalloberflächen in Kontakt gebracht werden. Der Verdünnungsfaktor liegt dabei in der Regel im Bereich von etwa 10 bis etwa 200.

5

In einem weiteren Aspekt der Erfindung liegt das Mittel bereits als gebrauchsfertige Anwendungslösung vor, die

10

- a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
- b) 0,05 bis 20 g/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält.

15

Diese Anwendungslösung kann durch das Verdünnen des vorstehend beschriebenen Konzentrats erhalten werden. Je nach spezieller Zusammensetzung kann es sein, daß Konzentrate, die bereits alle Wirkstoffe enthalten, nicht hinreichend lange lagerstabil sind. In diesen Fällen ist es vorzuziehen, die Konzentrate in mindestens zwei Komponenten aufzuteilen, die jeweils ausgewählte Komponenten des anwendungsfertigen Korrosionsschutzmittels enthalten. Beispielsweise kann es empfehlenswert sein, daß eine Komponente des Konzentrats zumindest überwiegend die anorganischen Bestandteile des Mittels enthält, während zumindest eine andere Komponente des Konzentrats die organischen Polymeren enthält. Die beiden Komponenten des Konzentrats können dann unterschiedliche pH-Werte aufweisen, wodurch die Lagerstabilität der Konzentratkomponenten erhöht werden kann. Zum Herstellen bzw. zum Auffrischen des Mittels in seiner Anwendungsform werden die einzelnen Komponenten des Konzentrats mit Wasser so weit verdünnt, daß die Wirkstoffe im erwünschten Konzentrationsbereich vorliegen. Dabei kann es erforderlich werden, den pH-Wert durch Zugabe einer Säure bzw. einer Lauge auf den gewünschten Bereich einzustellen.

20

Bevorzugte Konzentrationsbereiche für die Wirkstoffe a) und b) in der Anwendungslösung sind: Im Falle von Phosphorsäure bzw. Phosphationen 5 bis 20 g/l, insbesondere 8 bis 16 g/l Phosphationen, im Falle der Fluorosäuren eine derartige Menge, daß Zr, Ti, Hf und/oder Si bezogen auf diese Elemente in einer Konzentration im Bereich zwischen 20 und 1000 mg/l, insbesondere 50 bis 400 mg/l vorliegen. Die Konzentration der Polymere oder Copolymere von Vinylpyrrolidon in der Anwendungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 1000 mg/l und insbesondere im Bereich von 100 bis 800 mg/l.

25

Als Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere bzw. Polymere der dort angeführten Monomere in Betracht.

Tabelle 1

Beispiele für Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon

35

Bezeichnung

40

Vinylpyrrolidon, Homopolymer

45

Vinylpyrrolidon/Vinylacetat

50

Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam

Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol

Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliummethylsulfat

Vinylpyrrolidon/Na-methacrylat

Vinylpyrrolidon/Olefine

Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat

Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylamid

Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Ammoniumsalz

Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat

Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat

Vinylpyrrolidon/Styrol

Handelsname bzw. Hersteller

Luviskol®, BASF/ISP

Luviskol®, BASF/ISP

Luvitec®, BASF

Luvitec®, BASF

Luvitec®, BASF

Luvitec®, BASF

ISP®, Antaron

ISP®

ISP®, Styleze

ISP®, Gafquat

ISP®

ISP®, Gafquat

ISP®, Advantage

ISP®, Antara

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Erhöhung des Korrosionsschutzes weitere Übergangsmetallionen wie beispielsweise Ionen der Elemente Zink, Mangan, Cer oder Vanadium oder auch Flüssäure bzw. freie Fluoride enthalten.

55

Auch die Gegenwart von Chrom- oder Nickelionen kann prinzipiell Vorteile bieten. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes verzichtet man jedoch vorzugsweise auf den Zusatz von Chrom- oder Nickelionen. Demgemäß besteht eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, daß das Mittel frei ist von Nickel und Chrom. Dies bedeutet, daß diese Metalle bzw. ihre Verbindungen dem Mittel nicht absichtlich zugesetzt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß aus dem Behältermaterial oder aus den zu behandelnden Oberflächen wie beispielsweise Stahllegierungen Ionen von Nickel und/oder Chrom in geringer Konzentration in das Mittel (die Behandlungslösung) gelangen. Jedoch wird in der Praxis erwartet, daß die Konzentrationen von Nickel und/oder Chrom in der anwendungsfertigen Behandlungslösung nicht höher als etwa 10 ppm sind.

60

Das erfindungsgemäße Mittel weist in Form der gebrauchsfertigen Anwendungslösung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 und insbesondere im Bereich von 2 bis 5,5 auf. Dies bedeutet, daß die Fluorosäuren der Elemente Zr, Ti, Hf oder Si je nach pH-Wert und Protolysekonstanten teilweise in Form der freien Säuren, teilweise jedoch in Form ihrer Säureanionen vorliegen. Daher ist es unerheblich, ob diese Fluorosäuren als solche oder in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Weiterhin können säurelösliche Verbindungen von Zr, Ti, Hf oder Si sowie Flüssäure oder lösliche Fluoride getrennt zugegeben werden, da sich hieraus die Fluoroanionen der genannten Elemente bilden. Je nach Einsatzart

DE 100 05 113 A 1

muß der pH-Wert durch Zugabe von Säure wie beispielsweise die freien Fluorosäuren der genannten Elemente, jedoch beispielsweise auch Flüssäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder durch Zugabe einer Base wie beispielsweise Alkalimetallcarbonatlösung, Alkalimetallhydroxidlösung oder Ammoniak auf den erwünschten Bereich eingestellt werden.

Wegen der vorstehend bereits beschriebenen besonders guten Korrosionsschutzwirkung von Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon, die Caprolactamgruppen enthalten, enthält das erfundungsgemäße Mittel in einer speziellen Ausführungsform Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon, die Caprolactamgruppen enthalten.

Ein weiterer Aspekt der Erfahrung liegt in einem Verfahren zur Behandlung von Metallocberflächen, wobei man die Metallocberflächen, die erwünschtenfalls bereits eine Korrosionsschutzschicht tragen können, mit dem vorstehend beschriebenen Mittel in Form seiner gebrauchsfertigen Anwendungslösung in Berührung bringt. Die Metallocberflächen können beispielsweise ausgewählt sein aus Oberflächen von Stahl, verzinktem Stahl (elektrolytisch oder schmelzauchverzinkt), legierungsverzinktem Stahl, Aluminium oder Magnesium. Dabei liegen die Metalle Aluminium und Magnesium in der Regel nicht in reiner Form, sondern als Legierungen mit anderen Elementen wie beispielsweise Lithium, Zink, Kupfer, Silicium, Magnesium (im Falle von Aluminiumlegierungen) oder Aluminium (im Falle von Magnesiumlegierungen) vor. Insbesondere ist das Verfahren zur Behandlung von Oberflächen solcher Metalle konzipiert, die im Fahrzeugbau, in der Haushaltsgeräteindustrie, im Architektur- oder Einrichtungsbereich verwendet werden.

Dabei können solche Metallocberflächen behandelt werden, die noch keine Korrosionsschutzschicht aufweisen. Durch das erfundungsgemäße Behandlungsverfahren wird dann eine korrosionsschützende Beschichtung erzeugt, die gleichzeitig die Haftung eines ggf. später aufzubringenden organischen Überzugs wie beispielsweise eines Lacks verbessert. Es können jedoch auch solche Metallocberflächen mit dem erfundungsgemäßen Verfahren behandelt werden, die bereits eine vorgebildete Korrosionsschutzschicht aufweisen. In diesem Falle wird die Korrosionsschutzwirkung dieser bereits aufgebrachten Korrosionsschutzschicht weiter verbessert. Beispielsweise eignet sich das erfundungsgemäße Verfahren zur Nächbehandlung von Metallocberflächen, die eine röntgenanomorphe oder kristalline Beschichtung aufweisen, wie sie beispielsweise durch eine nichtschichtbildende oder eine schichtbildende Phosphatierung, beispielsweise eine schichtbildende Zinkphosphatierung, erzeugt werden. Die erfundungsgemäße Behandlung derartig vorbehandelter Metallocberflächen führt dazu, daß bei der Vorbehandlung verbliebene Poren in der ersten Korrosionsschutzschicht geschlossen werden.

Bei dem erfundungsgemäßen Behandlungsverfahren können die Metallocberflächen beispielsweise durch Aufspritzen oder Eintauchen mit der Behandlungslösung in Kontakt gebracht werden. In diesem Falle sieht man vorzugsweise vor, daß die Behandlungslösung nach einer Einwirkungsdauer, die beispielsweise im Bereich zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten liegen kann, mit Wasser abgespült wird. Alternativ kann die Behandlungslösung mit der Metallocberfläche im sogenannten No-Rinse-Verfahren in Kontakt gebracht werden. Hierbei wird die Behandlungslösung entweder auf die Metallocberfläche aufgesprüht oder durch Auftragsswalzen auf die Oberfläche übertragen. Danach erfolgt nach einer Einwirkungsdauer, die beispielsweise im Bereich von 2 bis 20 Sekunden liegen kann, ohne weitere Zwischenspülung ein Eintrocknen der Behandlungslösung. Dies kann beispielsweise in einem beheizten Ofen erfolgen.

Für das erfundungsgemäße Behandlungsverfahren weist die Behandlungslösung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 auf, wobei je nach Substrat und Applikationsart sowie Einwirkungsdauer engere pH-Bereiche bevorzugt sein können. Beispielsweise stellt man den pH-Wert zur Behandlung blander Metallocberflächen vorzugsweise auf den Bereich von 2 bis 6, bei Behandlung von Aluminiumoberflächen insbesondere auf den Bereich von 2 bis 4; bei Behandlung von Stahl, Zink oder verzinktem Stahl insbesondere auf den Bereich von 3 bis 5 ein. Bereits vorbehandelte Metallocberflächen, die beispielsweise eine Phosphatschicht tragen, werden vorzugsweise mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5 in Kontakt gebracht. Die Temperatur der Behandlungslösung bei der Ausführung des erfundungsgemäßen Verfahrens kann allgemein zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Behandlungslösung liegen, wobei aus praktischen Gründen Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder darüber bevorzugt sind. Beispielsweise kann die Behandlungslösung eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 45°C aufweisen.

Das erfundungsgemäße Behandlungsverfahren stellt einen Teilschritt in einer ansonsten auf dem betroffenen Gebiet üblichen Abfolge von Verfahrensschritten dar. Beispielsweise werden die zu behandelnden Metallocberflächen üblicherweise vor der erfundungsgemäßen Behandlung mit einer üblichen Reinigungslösung gereinigt. Der Reinigungsschritt kann jedoch entfallen, wenn die zu behandelnden Metallocberflächen unmittelbar vor der erfundungsgemäßen Behandlung beschichtet, beispielsweise verzinkt, oder einer Konversionsbehandlung, beispielsweise einer Phosphatierung, unterzogen wurden. Nach der erfundungsgemäßen Behandlungsstufe werden die Metallocberflächen üblicherweise mit einem organischen Überzug, beispielsweise einem Lack versehen. Die kann beispielsweise ein Pulverlack oder ein elektrolytisch, insbesondere kathodisch, abscheidbarer Tauchlack sein.

Ausführungsbeispiele

Das erfundungsgemäße Behandlungsverfahren wurde im Vergleich zu einem kommerziell eingesetzten Verfahren gemäß Stand der Technik an kaltgewalztem Stahl (CRS) sowie an Aluminium (Legierung AC 120) erprobt. Die Verfahrensschritte im einzelnen:

Beispiel 1

CRS

1. Reinigung mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline® 1559, 2%ig, und Ridosol® 1270, 0,2%ig (Henkel KGaA), 5 Minuten, 55°C)
2. Spülen mit vollentsalztem Wasser

DE 100 05 113 A 1

3. erfindungsgemäße Konversionsbehandlung, wobei zwei Konzentrate mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 200 verdünnt wurden. pH-Wert: 4, Temperatur: 30°C, Behandlungsdauer im Tauchen 150 Sekunden.
4. Trocknen mit Preßluft ohne Zwischenspülung
5. Beschichtung mit einem bleifreien Elektrotauchlack (Cathogard® 310, BASF)

Vergleichsbeispiel 1

Behandlung wie vorstehend beschrieben, wobei jedoch im Schritt 3 anstelle des Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Polymers 250 ppm Poly[(5-vinyl-2-hydroxy)-N-benzyl-N-methyl-glucamin] verwendet wurde.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Konzentrate vor dem Verdünnen im Teilschritt 3 (Gew.-%)

15

Anorganik

Wasser	88 Gew.-%
Hexafluorotitansäure 50%ig	10 Gew.-%
amorphes SiO ₂	0,5 Gew.-%
Zr-Carbonat-hydroxid-oxid 40%ig	1,5 Gew.-%

25

Organik

Wasser	15 Gew.-%
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymer	5 Gew.-%

30 Die wie vorstehend behandelten Probebleche aus CRS wurden einem Wechselklimatest gemäß der im Automobilbau üblichen Prüfvorschrift VDA 621415 über 10 Runden unterzogen. Zusätzlich wurde die Lackhaftung gemäß einem ebenfalls im Fahrzeugbau üblichen Steinschlagtest gemäß VW-Prüfvorschrift 3.17.10 ermittelt. Tabelle 3 enthält die Werte für die Lackunterwanderung (halbe Ritzbreite) sowie die Prüfnote für den Steinschlagtest (K-Wert: 1 = beste Lackhaftung, 10 = schlechteste Lackhaftung).

35

Ausführungsbeispiel 2

Substrat: Aluminiumlegierung AC 120

Die Probebleche wurden folgender Prozeßfolge unterzogen:

40

1. Reinigung mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline® 124, 2%ig, und Ridoline® 120 WX, 0,1%ig (Henkel KGaA), 5 Minuten, 55°C)
2. Spülung mit vollentsalztem Wasser
3. Spülung mit vollentsalztem Wasser
- 45 4. Konversionsbehandlung entsprechend dem Teilschritt 3 aus Beispiel 1, wobei der pH-Wert jedoch auf 2,5 eingestellt wurde.
5. Trocknen mit Preßluft ohne Zwischenspülung
6. Beschichtung mit einem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack (Cathogard® CG 310, BASF).

50

Vergleichsbeispiel 2

Prozeßfolge gemäß Ausführungsbeispiel 2, wobei jedoch im Teilschritt 4 anstelle des Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Polymers 250 ppm Poly[(5-vinyl-2-hydroxy)-N-benzyl-N-methyl-glucamin] eingesetzt wurde.

55 Die Probebleche wurden einem mit Essigsäure und Kupfer beschleunigtem Salzsprühtest nach Deutscher Norm DIN 50021 mit einer Testdauer von 10 Tagen unterzogen. Anschließend wurden Lackunterwanderung und Lackhaftung entsprechend Ausführungsbeispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

60

65

DE 100 05 113 A 1

Tabelle 3

Lackunterwanderung (halbe Ritzbreite) und Lackhaftung (K-Wert)

Versuch	Lackunterwanderung (mm)	K-Wert
Beispiel 1	1,7	6,5
Vergleich 1	8,7	10
Beispiel 2	0,4	7
Vergleich 2	0,5	8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche nach einer Konversionsbehandlung mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Metalloberfläche ein Lack aufgebracht wird, der ein Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird, während sie einer Konversionsbehandlung unterzogen wird. 25
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon Caprolactamgruppen enthält.
6. Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend
 - a) 0,02 bis 200 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
 - b) 0,05 bis 200 g/l eines Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Konzentrat vorliegt, das
 - a) 0,2 bis 200 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
 - b) 0,5 bis 200 g/l eines Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält.
8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als gebrauchsfertige Anwendungslösung vorliegt, die
 - a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
 - b) 0,05 bis 20 g/l eines Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von Nickel und Chrom.
10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon Caprolactamgruppen enthält.
11. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen, die erwünschtenfalls bereits eine Korrosionsschutzschicht tragen können, mit einem Mittel nach Anspruch 8 in Kontakt bringt. 45

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -